

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A) 平4-198114

⑮ Int. Cl.³A 61 K 7/00
C 08 G 69/48

識別記号

NRH J

庁内整理番号

9051-4C
9053-4J

⑬ 公開 平成4年(1992)7月17日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 保湿剤および化粧品

⑰ 特 願 平2-331294

⑱ 出 願 平2(1990)11月29日

⑲ 発 明 者 小 川 真 澄 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央
研究所内⑲ 発 明 者 伊 藤 信 男 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央
研究所内

⑲ 出 願 人 味の素株式会社 東京都中央区京橋1丁目15番1号

明細書

1. 発明の名称

保湿剤および化粧品

2. 特許請求の範囲

(1) 酸性アミノ酸と中性アミノ酸の共重合体であり、酸性アミノ酸の含量が40～90m.o.l %であるポリアミノ酸においてポリマー側鎖にカルボン酸のアルカリ金属塩および／またはモノエタノールアミン塩および／またはジエタノールアミン塩および／またはトリエタノールアミン塩をポリマー側鎖に対し40m.o.l %以上含有するポリアミノ酸よりなる保湿剤。

(2) 請求項(1)記載の保湿剤を含有する化粧品。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はポリアミノ酸のアルカリ金属塩および／またはモノエタノールアミン塩および／または

ジエタノールアミン塩および／またはトリエタノールアミン塩のうち少なくとも1種を有効成分とする保湿剤およびこれを含有する化粧品に関する。

[従来技術とその問題点]

一般に化粧品、軟膏、菓子類等の水分が失われると品質を損なうもの、および皮膚用ローション、クリーム、靴クリーム等の湿保湿性を付与することを目的としたものには吸湿性の高いものが保湿剤として用いられている。保湿剤は安全性および製品の安定性への影響のため実際に使用できる種類は限定されてしまい、また、吸湿性と同時に保湿性が求められる。一般に用いられる保湿剤はこれらの諸特性を満足するため、複合して用いられることが多い。しかし、これらのうち乳酸ナトリウム、ピロリドンカルボン酸ナトリウム等は電解質のため乳化阻害作用等の好ましくない点があり、使用量、用途が制約される。一方、グリセリン、ソルビトール、プロピレングリコール等のポリオール系保湿剤はべた付き感が強く使用感に難点がある。また、ヒアルロン酸は希少天然物で極めて

高価なため、用途は自ら限定される。また、水溶性ポリグルタミン酸塩について特開昭59-209635で保湿剤として、特開平1-224309で化粧料として開示されているが、保湿性は優れるもののやはりべた付き感が少し感じられ、使用感にやや難点があり、また皮膜形成能が不十分のため整髪剤として使用した際のセット力がやや劣るという問題点がある。

〔発明が解決すべき課題〕

本発明は上述の問題に鑑みて行われたもので、吸湿性および保湿性に優れ、かつべとつき感がなく使用感が良好で皮膜形成能の優れた保湿剤および化粧料を得ることである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者はかかる課題を解決するために鋭意研究を行った結果、酸性アミノ酸と中性アミノ酸の共重合体であるポリアミノ酸のアルカリ金属塩および／またはモノエタノールアミン塩および／またはジエタノールアミン塩および／またはトリエタノールアミン塩よりなる保湿剤およびこれを含有

する化粧料が水溶性ポリグルタミン酸塩と同等の吸湿性および保湿性を有し、かつべとつき感がなく使用感が良好であり、皮膜形成能にも優れることを見だし本発明を完成するに至ったものである。即ち本発明は

(1) 酸性アミノ酸と中性アミノ酸の共重合体であり、酸性アミノ酸の含量が40～90mol%であるポリアミノ酸においてポリマー側鎖にカルボン酸のアルカリ金属塩および／またはモノエタノールアミン塩および／またはジエタノールアミン塩および／またはトリエタノールアミン塩をポリマー側鎖に対し40mol%以上含有するポリアミノ酸よりなる保湿剤。

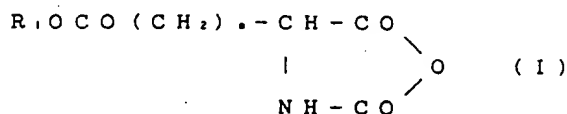
(2) (1)記載の保湿剤を含有する化粧料。

からなる。


以下本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられるポリアミノ酸としては酸性アミノ酸、例えばグルタミン酸、アスパラギン酸と中性アミノ酸、例えばバリン、ノルバリン、ロイシン、イソロイシン、ノルロイシン、フェニル

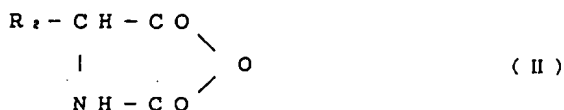
アラニン、メチオニンの各々1種または2種以上のコポリマーである。酸性アミノ酸はα体であり、アミノ酸は光学活性体、ラセミ体のいずれも用いることが出来る。ポリアミノ酸の合成法としては通常、一般式




(但し、R₁は炭素数1～4のアルキル基、

-CH₂-基、mは1または2)

で表されるω-アルキル酸性アミノ酸N-炭酸無水物と一般式



(但し、R₂は炭素数3～8のアルキル基、

-CH₂-基、CH₃SCH₂-CH₂-基)

で表される中性アミノ酸N-炭酸無水物を共重合し、ついで酸性アミノ酸の側鎖のエステルを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム

等を用いてアルカリ金属塩として得られる。また、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩は上記の方法で得られたアルカリ金属塩を大過剰のエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンと反応させることにより塩交換して得られる。酸性アミノ酸の含量は40～90mol%、好ましくは60～80mol%である。酸性アミノ酸の含量が40mol%未満であると上述の酸化後に水溶性とならず、使用上好ましくない。また、ポリマー側鎖のカルボン酸のアルカリ金属塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩が挙げられ、アルカリ金属塩とモノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩の合計はポリマー側鎖に対し40～90mol%、好ましくは60～80mol%である。塩の合計が40mol%未満であると水溶性とならず使用上好ましくなく、90mol%より多いとべとつき感が生じ、また皮膜形成能がやや劣る。ポリアミノ酸の重合度は10以上、好ましくは20～200

0である。重合度が10未満だとべとつき感が強い。また、重合度が2000以上のものは合成上困難である。本発明のポリアミノ酸塩はそのまま水溶液として、あるいは固体として取り上げた後に必要に応じて水に再溶解して使用することができ、水溶液においてはpHが3~10、好ましくは5~9の範囲で目的に応じて選ぶことが出来る。

本発明のポリアミノ酸塩は優れた吸保湿性を示すとともに中性アミノ酸の効果による優れた皮膜形成力により被塗布物にべとつかずかつしっとり感を付与することが出来る。従って本発明のポリアミノ酸塩は大気中で水分を失う傾向のあるもの、例えば靴クリーム、塗料、紙類等に添加することにより品質を維持向上することができ、また、繊維、複写紙、レコード等、帯電性を嫌うものに添加ないしは浸漬加工等を行うことにより適度の吸湿性を付与し、かつ繊維に対してはしっとり感が増し、風合いを改良することができる。

このように本発明のポリアミノ酸塩はいずれの製品にも有効であるが、安全性の高い物質である

ことから化粧品等に添加することが出来る。

本発明のポリアミノ酸塩を添加することのできる化粧品としてはヘアスプレー、整髪剤、クレジングクリーム、化粧水、シャンプー、リンス、ヘアトリートメント、乳液、ローション、髭剃り用クリーム、コールドクリーム、ハンドクリーム、パーマ液、固形洗剤、液状洗剤、汗取り剤等が挙げられ、製品の形態によらず用いることが出来る。本発明のポリアミノ酸塩を各種製品に添加した場合、添加量に応じた保湿性を付与することが出来るが、通常0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%用いれば初期の目的を達成することが出来る。

さらに本発明のポリアミノ酸塩は他の保湿剤、例えばグリセリン、プロピレングリコール、ソルビトール、ピロリドンカルボン酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、ポリグルタミン酸塩、アミノ酸等を併用しても効果を損なわれることはない。さらに必要に応じて各種界面活性剤、可溶化剤、油剤等を併用することが出来る。

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。なお透析膜はSeamless Cellulose Tubing Size 30/32(三光純薬(株)発売)を用いた。

実施例1

合成例1

γ-メチル-L-グルタマートN-炭酸無水物(以下MGNCAと略す)374g、L-ロイシンN-炭酸無水物(以下LNCAと略す)471gを101三口フラスコに入れ、1,2-ジクロロエタン(以下EDCと略す)2250g、トリクロロエチレン3375gを加えて室温で攪拌した。ついで開始剤としてN,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン(以下p-アミンと略す)1.28gを添加し、室温で3時間、50℃で1時間重合させた。このポリマー(ポリマーAと記す)の極限粘度は1.21(25℃、ジクロロ酢酸)であった。離型紙を用いてフィルム化したポリマーA250gを21セバラブルフラスコには

かり取り、水酸化ナトリウム35.4g、水1kgを加えて攪拌しながら60℃で8時間反応させて溶解させ、2日間透析後、濃縮乾固した。収量250.8g

合成例2

MGNCA748g、LNCA157gを101三口フラスコに入れ、EDC4932g、トリクロロエチレン1233gを加えて室温で攪拌した。ついで開始剤としてp-アミン1.28gを添加し、室温で3時間、50℃で1時間重合させた。このポリマー(ポリマーBと記す)の極限粘度は1.32(25℃、ジクロロ酢酸)であった。離型紙を用いてフィルム化したポリマーB274gを21セバラブルフラスコにはかり取り、水酸化ナトリウム70.8g、水1.1kgを加えて攪拌しながら60℃で8時間反応させて溶解させ、2日間透析後、濃縮乾固した。収量271.3g

合成例3

合成例2で得たポリマーBのフィルム274gを21セバラブルフラスコにはかり取り、水酸化カリウム99.3g、水1.1kgを加えて攪拌しながら60℃で8時間反応させて溶解させ、2日間透析後、濃縮乾固した。収量295.6g

合成例4

合成例2で得たポリマーBのフィルム274gを21セバラブルフラスコにはかり取り、水酸化リチウム42.3g、水1.1kgを加えて攪拌しながら60℃で8時間反応させて溶解させ、2日間透析後、濃縮乾固した。収量247.0g

合成例5

合成例1で得たポリマー20gを500ml三口フラスコに入れ、水242gを加えて溶解し、モノエタノールアミン38.1gを加えて攪拌しながら80℃で5時間反応させた。反応液を2日透析し、濃縮乾固した。収量17.9g

合成例9

合成例2で得たポリマー20gを500ml三口フラスコに入れ、水163gを加えて溶解し、ジエタノールアミン117.2gを加えて攪拌しながら80℃で5時間反応させた。反応液を2日透析し、濃縮乾固した。収量23.4g

合成例10

合成例2で得たポリマー20gを500ml三口フラスコに入れ、水114gを加えて溶解し、トリエタノールアミン166.3gを加えて攪拌しながら80℃で5時間反応させた。反応液を2日透析し、濃縮乾固した。収量27.4g

合成例11

合成例1で得たポリマー25.6gを500ml三口フラスコに入れ、水230gを加えて溶解し、モノエタノールアミン1.2g、ジエタノールアミン2.1g、トリエタノールアミン3.0gを加えて攪拌しながら80℃で5時間反応させ

合成例6

合成例1で得たポリマー20gを500ml三口フラスコに入れ、水215gを加えて溶解し、ジエタノールアミン65.6gを加えて攪拌しながら80℃で5時間反応させた。反応液を2日透析し、濃縮乾固した。収量20.1g

合成例7

合成例1で得たポリマー20gを500ml三口フラスコに入れ、水187gを加えて溶解し、トリエタノールアミン93.4gを加えて攪拌しながら80℃で5時間反応させた。反応液を2日透析し、濃縮乾固した。収量22.3g

合成例8

合成例2で得たポリマー20gを500ml三口フラスコに入れ、水212gを加えて溶解し、モノエタノールアミン68.1gを加えて攪拌しながら80℃で5時間反応させた。反応液を2日透析し、濃縮乾固した。収量19.5g

た。反応液を2日透析し、濃縮乾固した。収量21.5g

合成例12

合成例2で得たポリマー28.7gを500ml三口フラスコに入れ、水258gを加えて溶解し、モノエタノールアミン3.7g、ジエタノールアミン8.3g、トリエタノールアミン8.9gを加えて攪拌しながら80℃で5時間反応させた。反応液を2日透析し、濃縮乾固した。収量25.0g

合成例1～12で得られたポリアミノ酸塩の極限粘度を以下の方法で測定した。結果を表1に示す。

〔測定法〕

真空乾燥したサンプル約140mgを20mlメスフラスコに正確にはかり取り、0.2NNaCl水溶液を加えて溶解し、20mlとした。この溶液をウペローデ型粘度計に10ml入れ、2

5. 5℃において落下速度を測定した。以下、0.2N NaCl水溶液を加えて15ml, 20mlに溶液を希釈し、温度0に外挿することにより極限粘度を求めた。

実施例2

合成例1～12で得たポリマーおよび比較例としてグリセリン、ピロリドンカルボン酸ナトリウム(PCANa)、ポリ- α -グルタミン酸ナトリウム(SPG、重合度300)の10%水溶液を調製し、ポリアミノ酸塩およびSPGはpHを5.0に調整した後、水溶液の吸湿保湿性を広巾バルスNMR法にて-20℃における保湿剤乾燥重量あたりの不凍水量として測定した(フレグナンスジャーナル10(5)、59(1982))。結果を表1に示す。

表1より本発明のポリアミノ酸塩はグリセリン、PCANa、SPGと同等の吸湿保湿性を有することが示された。

固形パラフィン	4.5
セタノール	4.5
ソルビタンモノステアレート	1.8
ポリオキシエチレン(20)	
ソルビタンモノオレエート	2.8

水層、油層を各々80℃に加温し、油層を攪拌しながら水層を徐々に加え、40℃まで攪拌しながら冷却してミルクローションを得た。

上記配合品を評価した結果を表3に示す。表3より本発明のポリアミノ酸塩はSPGと比べ使用感が優れていることが示された。

〔官能評価方法〕

成人女子50人により、評価項目としてしっとり感とべたつき感について以下の基準において評価し、50人の平均値を評点とした。

0	全くない
1	わずかにある
2	ややある
3	かなりある
4	非常にある

実施例3

合成例1～12で得たポリマーおよび比較例としてPCANa、SPGの1%水溶液3gを温度25%の空気を10l/minで導入した25℃の恒温中における水の乾燥による減量を調べた。結果を表2に示す。

表2より本発明のポリアミノ酸塩はPCANa、SPGと同等の保湿性を有することが示された。

実施例4 ミルクローション

以下の処方のミルクローションを下記に示す方法で調製した(単位g)。なお、比較例として本発明のポリアミノ酸塩の代わりにSPG(重合度300)のものを用いて同様に調製した。

〔処方〕

水層	ポリアミノ酸塩(合成例1～10)	1.0
	PCANa	1.0
	水	50.0
	防腐剤	0.1
油層	流動パラフィン	31.6

実施例5 ヘアシャンプー

以下の処方のヘアシャンプーを調製した(単位g)。なお、比較例として本発明のポリアミノ酸塩の代わりにSPG(重合度300)のものを用いて同様に調製した。

〔処方〕

ヤシ油脂肪酸アシルグルタミン酸

トリエタノールアミン塩(30%)	30.0
ラウリルエーテル硫酸	
ナトリウム(25%)	20.0
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	3.0
クエン酸二ナトリウム1.5水塩	2.0
ポリエチレングリコール	
モノステアレート	1.0
プロピレングリコール	3.0
ポリオキシエチレンラノリンアルコール	2.0
ポリアミノ酸塩(合成例1～10)	1.0
水	38.0

上記シャンプー2種を実施例4と同様に評価し

た結果を表 4 に示す。表 4 より本発明のポリアミノ酸塩は SPG と比べ使用感が優れていることが示された。

実施例 6 ヘアリキッド

以下のヘアリキッドを調製した(単位 g)。なお、比較例として本発明のポリアミノ酸塩の代わりに SPG (重合度 300) のものを用いて同様に調製した。

[処方]

(A) アジピン酸ジイソブチル	0.3
ポリオキシプロピレン	
ブチルエーテル	21.0
エチルアルコール	50.0
(B) コラーゲン加水分解物	2.0
ポリアミノ酸塩	
(合成例 1 ~ 10)	0.1
リンゴ酸	0.02
プロピレングリコール	3.0
香料	適量

成分 B を混合溶解し、これに攪拌混合した成分 A を添加後、よく混合してヘアリキッドを得た。

上記配合品のヘアリキッドとしてのセット力をセット時、および 12 時間経過後の官能評価により調べた。結果を表 5 に示す。表 5 より本発明のポリアミノ酸塩を用いたヘアリキッドはセット力が優れていることが示された。

[官能評価方法]

成人男子 50 人により、髪のセット力について以下の基準において評価し、50 人の平均値を評点とした。

0	全くない
1	非常に弱い
2	やや弱い
3	やや強い
4	非常に強い

表 1 ポリアミノ酸の極限粘度および吸湿保湿度

	保湿剤	実施例 1	実施例 2
		極限粘度	不凍水量 gH ₂ O/g乾燥重量
本発明	合成例 1	0.20	1.11
	合成例 2	0.15	1.15
	合成例 3	0.16	1.14
	合成例 4	0.15	1.19
	合成例 5	0.16	1.15
	合成例 6	0.14	1.18
	合成例 7	0.11	1.20
	合成例 8	0.12	1.16
	合成例 9	0.10	1.23
	合成例 10	0.09	1.32
	合成例 11	0.19	1.13
	合成例 12	0.18	1.19
比較例	グリセリン	—	1.47
	PCANa	—	1.62
	SPG	—	1.15

表 2 ポリアミノ酸塩水溶液の経時乾燥重量

	保湿剤	減少重量 (g)			
		2 時間	4 時間	6 時間	8 時間
実施例 3	合成例 1	0.16	0.32	0.49	0.63
	合成例 2	0.16	0.31	0.48	0.62
	合成例 3	0.16	0.31	0.48	0.63
	合成例 4	0.15	0.30	0.46	0.61
	合成例 5	0.16	0.32	0.48	0.64
	合成例 6	0.16	0.31	0.47	0.63
	合成例 7	0.15	0.30	0.47	0.63
	合成例 8	0.15	0.31	0.46	0.63
	合成例 9	0.15	0.31	0.46	0.62
	合成例 10	0.14	0.29	0.45	0.61
	合成例 11	0.16	0.32	0.49	0.63
	合成例 12	0.16	0.31	0.48	0.62
比較例	PCANa	0.15	0.30	0.45	0.62
	SPG	0.16	0.31	0.47	0.63
	ブランク	0.17	0.33	0.52	0.70

表3 ポリアミノ酸塩のミルクローションとしての官能評価結果

	保湿剤	しっとり感		べたつき感	
		平均	σ_n	平均	σ_n
実施例4	合成例1	2.80	0.40	0.64	0.52
	合成例2	2.84	0.37	0.90	0.45
	合成例3	2.86	0.35	0.84	0.42
	合成例4	2.90	0.30	1.00	0.20
	合成例5	2.84	0.37	0.80	0.47
	合成例6	2.84	0.37	1.04	0.20
	合成例7	2.90	0.30	1.20	0.40
	合成例8	2.90	0.30	1.00	0.28
	合成例9	2.88	0.32	1.24	0.43
	合成例10	2.90	0.30	1.36	0.48
	合成例11	2.80	0.40	0.64	0.52
	合成例12	2.86	0.35	0.90	0.45
比較例 SPG		2.90	0.30	1.80	0.40

表4 ポリアミノ酸塩のヘアシャンプーとしての官能評価結果

	保湿剤	しっとり感		べたつき感	
		平均	σ_n	平均	σ_n
実施例5	合成例1	2.60	0.49	0.74	0.48
	合成例2	2.66	0.47	0.90	0.30
	合成例3	2.66	0.47	0.84	0.37
	合成例4	2.70	0.46	0.90	0.30
	合成例5	2.64	0.48	0.74	0.48
	合成例6	2.66	0.47	0.90	0.30
	合成例7	2.70	0.46	1.04	0.20
	合成例8	2.70	0.46	1.00	0.20
	合成例9	2.76	0.45	1.10	0.30
	合成例10	2.80	0.40	1.20	0.40
	合成例11	2.60	0.49	0.74	0.48
	合成例12	2.66	0.47	0.90	0.30
比較例 SPG		2.70	0.46	1.50	0.50

表5 ポリアミノ酸塩のヘアリキッドとしての官能評価結果

	保湿剤	セット時		12時間後	
		平均	σ_n	平均	σ_n
実施例6	合成例1	3.16	0.37	2.60	0.49
	合成例2	2.96	0.28	2.26	0.44
	合成例3	2.90	0.30	2.20	0.40
	合成例4	2.90	0.30	2.10	0.30
	合成例5	3.10	0.30	2.66	0.47
	合成例6	3.16	0.37	2.56	0.50
	合成例7	3.10	0.30	2.50	0.50
	合成例8	2.86	0.45	2.10	0.30
	合成例9	2.76	0.43	2.20	0.40
	合成例10	2.70	0.46	1.96	0.20
	合成例11	2.76	0.43	2.00	0.20
	合成例12	2.70	0.46	1.94	0.24
比較例 SPG		2.70	0.46	1.56	0.50

【発明の効果】

本発明のポリアミノ酸塩は吸湿性および保湿性に優れかつべたつき感がなく、皮膜形成能にも優れており、使用感の良好な保湿剤および化粧料として用いることができる。

特許出願人 味の素株式会社